

陆相原油卟啉的地球化学特征

邵宏舜 王金旺 何月英

(中国科学院兰州地质研究所)

内容提要 陆相原油的镍卟啉含量取决于有机质类型和成油环境。咸水盆地含量高,淡水盆地含量低。镍卟啉形成于烃类大量形成阶段之前。干酪根热降解作用不重新产生镍卟啉。随着埋藏深度增加,有机质和原油热演化程度的升高,镍卟啉含量随之降低,构型由DPEP向ETIO转化。故可作为讨论油源对比和热演化阶段的标志之一。

主题词 原油的镍卟啉含量 成油环境 有机质和原油的热演化 构型变化。

第一作者简介 邵宏舜 男 52岁 副研究员 石油地质与有机地球化学

据报道,^[4、5]镍卟啉主要分布在原油油质组份里,钒卟啉在胶质、沥青质组份中。因此,除对苯馏份测定镍卟啉外,还对非烃馏份进行测定,都没有发现镍卟啉和钒卟啉¹⁾。

截取苯馏份经紫外分光光波计测定,在波长516、552m μ 处有两个表征镍卟啉的吸收峰,在395m μ 有一强吸收峰。元素测定有C、H和N。原子发射光谱测定有Ni、Mg元素。顺磁共振波谱测定,与海相页岩中钒卟啉不同,也展示镍卟啉的特性²⁾。

一、镍卟啉的含量分布

由表1可知,新生代原油镍卟啉含量比中生代原油高,陕甘宁盆地上三叠统和下侏罗统的9个油样,都未测出镍卟啉。储集在碳酸盐岩、花岗岩古潜山原中油含量与砂岩相同。镍卟啉含量不随储层岩性变化而不同。

据报道³⁾,我国东部有些油田的个别层段原油,发现有少量的钒卟啉,如胜利油田991井。油源研究确定,原油来自渐新统沙河街组。当时有过海水的短暂侵入。海相有机质的参与,使原油含钒卟啉。但仍是陆相生油母质占多,镍卟啉含量大于钒卟啉。因此,原油中钒、镍卟啉含量的分布,同生油母质和成油环境密切相关。

1)王金旺等,卟啉测定方法的改进,石油地质,1981,2期。

2)何月英等,甘肃花海盆地深1井镍卟啉的顺磁共振波谱特征,石油地质,1981,3期。

3)据孙崇忠,1978

表1 我国陆相原油的卟啉与钒、镍元素含量
Table 1 The contents of porphyrin and Vanadium and Nickel
in the terrestrial crude oil of China

盆地	油田或地区	油层时代	原油中卟啉含量		原油灰分中钒镍含量		V/Ni
			镍卟啉ppm	钒卟啉ppm	镍ppm	钒ppm	
渤海湾	冀中 任丘40井	Es	5.2~25.0*	未检出	8.1~18.4	1.2~7.0	0.083~0.81
		Pz	15.0~35.0*	"	15.0	0.73	0.12~0.49
	大港 胜利呈1井	Es			18.5	<1.0	0.054
		Ng	44.6~178.1*	未检出	26.0~11.8	1.0~<0.1	
	"	Es	21.8~37.0*	"		0.04	
	"	Es	24.4~71.8*	"	14		0.078
辽河	Es	24.7~53.8	"	25.1	0.46	0.0183	
松辽	扶余 新北 大庆	K ₁ (F层)		未检出	2.8	0.46	0.165
		K ₁ (H层)	1.23	"			
		K ₁ (P层)		"	2.1	0.02	0.128
酒泉	老君庙 鸭儿峡	N	17.4 4.56~39.0	未检出	17.9~23.7	0.56~1.03	0.021~0.044
		K ₁	1.35~15.9	"	20.1~46.2	1.2~1.87	0.093
准噶尔	克拉玛依	T	2~7	未检出	0.68~11.9	<0.43 0.23	0.042~0.34
		P		"			
塔里木	油苗 柯1井	J	18.8	未检出			
		N ₁	0.5	"			
民和		J ₂	3.6	未检出			
陕甘宁	西部 " 贺探1井	J	未检出	未检出	9.33~22.05	1.14~1.12	
		T ₃	"	"	1.13~12.0	0.12~0.40	
		P ₂	6.5	"			
柴达木	西部 冷湖	E ₃	17.0~96.5	未检出			
		J ₂	1.4~6.8	"			
江汉		E	14.0~180.0	"	1.02~2.0	1.4~2.3	1.2~1.36

注: *引自胜利油田勘探开发研究院报告集(1978), 镍、钒含量引自“原油评价资料”汇编(1976)

二、镍卟啉含量与原油的化学组成

据Радецко, О.А和Деменкова, П.Я的资料统计, 海相原油灰分中钒含量高的钒卟啉含量也高。表1也表明, 陆相原油灰分中镍含量低的, 镍卟啉含量也低。松辽盆地松3井P层原油, 镍含量仅2.0ppm, 镍卟啉只见痕量。酒西盆地原油含镍17.0—46.0ppm, 镍卟啉含量最高可达42.0ppm。两者呈一致关系。陆相原油中镍的含量普遍大于钒, 有的甚至大于一个数量级。钒/镍值不但小于1.0, 且多数在0.1以下。海相原油则相反。

这一结果表明, 原油的钒、镍含量, 钒/镍值的大小, 大致可以判断以何种金属卟啉络合物为主。

据上面二位学者统计，海相原油硫含量在0.5%以下时多为钒卟啉，个别有少量的钒卟啉。金属卟啉总含量低，灰分中镍大于钒。硫含量增至2.0%或更高时，则绝大部分为钒卟啉；金属卟啉总量高，灰分中钒大于镍。海相原油硫含量多在0.5—3.0%之间，所以钒卟啉成为主要的金属卟啉络合物。特别是在硫化软沥青中，含高浓度的钒卟啉。图1可见海相原油的钒卟啉含量随硫含量的升高而增大，反之亦然。

我国陆相原油则不然，只含有镍卟啉，金属卟啉总量远低于海相原油。由图2获知，与海相原油的钒卟啉不同，镍卟啉与硫含量之间没有明显的对应关系。对于硫含量大于0.40%的陆相原油，则有两种情况：

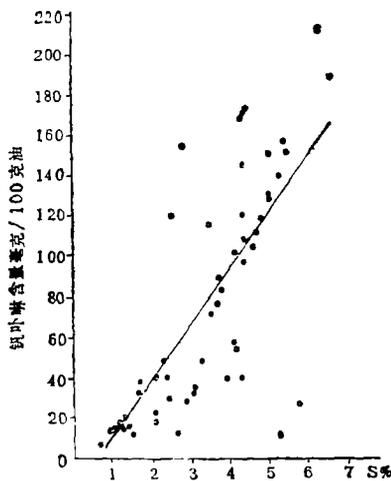


图1 苏联原油中钒卟啉与硫的含量关系图

Fig.1 Relationships between the contents of vanadyl-porphyrin and sulfurs in the crude oil of USSR

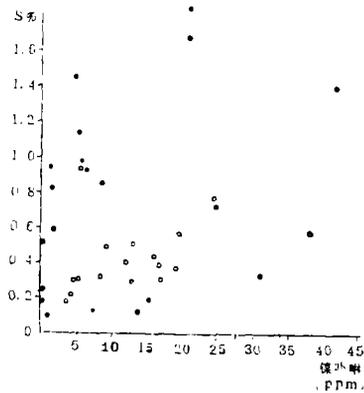


图2 原油中镍卟啉与硫含量关系图

Fig.2 Relationships between the contents of Ni-porphyrin and sulfurs in the crude oil

1)在半咸水的柴达木盆地和咸水的江汉盆地，下第三系生油岩形成的原油，硫含量在0.3—0.8%和0.7—2.6%，镍卟啉含量高达97—180ppm。使得图中有些点，硫高镍卟啉也高。这可能是生油岩沉积时水体含盐度高，硫酸盐含量也高^[6]，易造成强还原环境，利于有机质保存和色素向镍卟啉转化。

2)下第三系生成，储集在下古生界碳酸盐岩中的原油，因后期变化^[7]（储层条件，地下水交替等）硫含量增加到0.7—1.4%，但镍卟啉的含量变化却不大（表2），仍与淡水—微咸水盆地的低硫原油相似。

上述两种情况，恰恰表明这是陆相有机质形成的原油的一种特征。再次表明钒、镍卟啉的分布与生油母质和成油环境有关。镍卟啉含量的高低也主要决定于这两个因素。

海相原油的镍卟啉和硫含量的关系，也不如钒卟啉与硫含量的关系紧密。

图3展示海相原油的钒卟啉含量随原油的胶质、沥青质含量的增大而增高。它虽不如与硫含量的关系那样密切，但仍十分明晰。而镍卟啉与胶质、沥青质含量之间，彼此却不存在依赖关系。有的原油胶质、沥青质含量高，镍卟啉反而降低。这正是镍卟啉主

要分布在芳烃馏份和低分子胶质中的缘故，所以彼此没有一定的相关性。

从表 2 看到，镍卟啉和胶质、沥青质的含量间也有二种情况：

1) 咸水的江汉盆地和半咸水的柴达木盆地，第三系沉积时，水体的盐度高，原油含硫高，胶质、沥青质含量也高，烃含量低（有的在50%以下），而镍卟啉含量也增高。这是高盐度水体的成油环境有利于镍卟啉的形成和保存之特征。

2) 济阳拗陷下第三系生成、储集在下古生界碳酸盐岩的原油，虽然由于后生作用硫含量有的大于0.7%，胶质、沥青质含量也很高（28—50%），由于沉积时水体的含盐度

表 2 原油的化学组成与镍卟啉含量的关系

Table 2 Relationship between chemical composition and Ni-porphyrin content in the crude oil

地区	井号	井深 (米)	层位	S%	饱和烃 %	芳烃 %	非烃 %	沥青质 %	δC^{13} ‰	镍卟啉 ppm	钒卟啉 ppm	资料来源
济阳拗陷	义古64	2283.4~2305.0	O ₂	0.93	40.69	17.75	31.17	10.39	-25.01	5.57	未检出	胜利油田勘探开发研究院报告集
	991	2173.77~2184.08	O ₂	0.76	48.72	16.41	27.69	7.18	-24.88	5.45	"	
	义古63	2162.32~2189	O ₂	0.84	49.62	15.25	29.91	5.12		8.45	"	
	义古31	2033.04~2241.0	O ₂	0.82	54.38	16.55	24.93	5.04	-24.93	1.49	"	
	义古61	2169~2194	O ₂	0.92	41.06	13.56	40.81	4.57	-24.97	6.40	"	
	义古12	1918~1940	O ₂	1.12	42.15	17.10	35.4	5.15	-24.95	5.34	"	
	义古71	1844.7~1875	O ₂	1.44	40.05	17.38	36.02	4.55	-24.79	5.01	"	
	义古41	2036.85~2059.92	O ₂	0.94	56.22	15.11	22.45	6.22	-25.23	1.49	"	
江汉	广33	1829.3~1829.6	E _{q1} ³	1.26	26.48	21.27	50.25	2.00	-22.19	179.46	未检出	本所
	广3-10	2325.6~2567.0	E _{q3} ¹⁻²	"	51.38	16.44	27.68	4.5		93.75	"	
柴达木	花南2-3	824.8~1019.8	N ₁	0.49	75.07	13.18	7.17	4.58		47.10	"	本所
	油中20	658~858.5	N ₁	0.59	64.41	14.29	19.85	1.45		32.25	"	

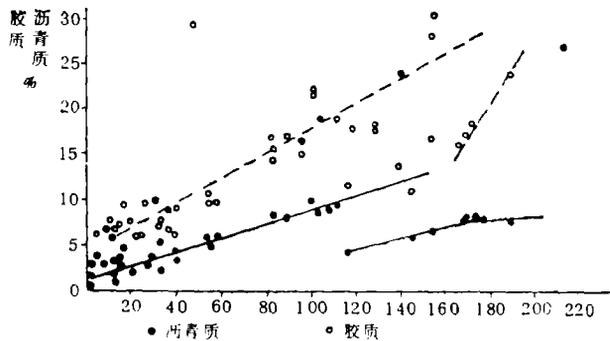


图 3 原油中钒卟啉与胶质、沥青质的含量关系图

Fig. 3 Relationships between the contents of vanadyl-porphyrin and resin, asphaltene in the crude oil of USSR

并不大，故与低硫原油相同，镍卟啉含量并不高，与原油的烃含量、碳同位素组成等也不存在对应关系。

表 2 的上述两种关系，说明胶质、沥青质的形成，虽然不一定完全依赖于硫含量，但在高盐度水体的环境下，颇大程度上其含量是与硫含量相对应。因为，当硫含量增长 1% 时，与硫结合的非烃类化合物（胶质、沥青质）含量能增长 5% 以上，所以，不论是原生的或次生的硫增加时，胶质、沥青质的含量也随之增加。这样，当海相原油的钒卟啉含量不仅随硫含量增高而增大，也随胶质、沥青质含量的增高而增大。而陆相淡水—微咸水湖盆形成的低硫原油，则不符合这一趋势，胶质、沥青质含量只是与氮、氧含量和成熟度高低有关（当然，海相原油成熟度高时，硫、胶质与沥青质含量降低，钒卟啉含量也随之降低）。因而，镍卟啉与胶质、沥青质的含量没有明显的对应关系，和硫含量的关系，也不如钒卟啉那样密切。这正说明海、陆相原油的生油母质和成油环境不同，各类陆相湖盆生油母质和成油环境不同，形成了上述种种差别。

三、镍卟啉在石油形成阶段中的变化

由图 4 花深 1 井剖面所见，岩石中的镍卟啉以 1357—1770m 间的含量最大。在 1580m 以上层段，含量随岩石中有机质含量的增加而增大；1580m 以上层段，含量随岩石中有机质含量的增加而增大；1580m 往下，含量虽仍随有机质、可溶有机质含量的增加而增大，却也明显地随埋藏深度和温度的增长而逐渐降低，这在有机质含量相等而深度不同时十分明显。尤其自 1770m 以下进入生油主带烃类大量形成时，镍卟啉含量仍随深度增加和地温升高而降低。至 2745 米降至 0.10 ppm，到 2850m 遭受破坏而趋于消失。很明显，镍卟啉含量是随有机质热演化程度的加深或者是随有机质热变质作用的加深而降低。如图 5，当镜质体反射率 R_o 为 0.35—0.40 [1] 时，镍卟啉含量最大。 R_o 增大至 1.0

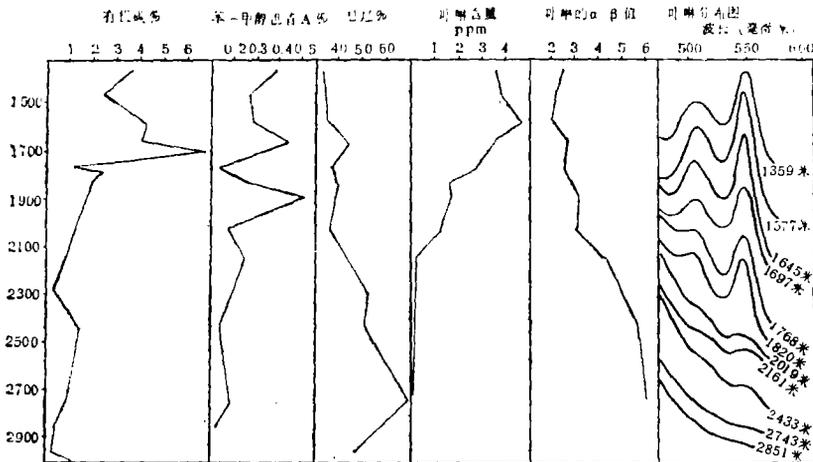


图 4 甘肃花海盆地深 1 井有机质组成与镍卟啉分布图

Fig. 4 Distribution of contents of organic matter and Ni-porphyrin in the Huashen Well 1 in the Huahai Basin, Gansu

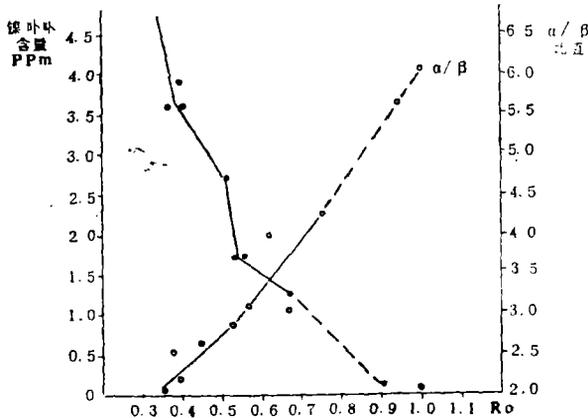


图5 花深1井镍卟啉的含量(α/β)值与图(R_o)关系
 R_o 值: 据钱吉盛)

Fig. 5 Relationships between Ni-porphyrin content and α/β with vitrinite reflectivity in the Huashen Well 1 (R_o after Qian Jisheng)

左右, 则渐趋消失, 与埋藏深度相适应。有意义的是, 镍卟啉的 α/β (552吸收峰/516吸收峰) 的含量也自浅至深变化, 据孙崇忠(1978)研究, 516峰是脱氧植红初卟啉, 552峰是初卟啉。 α/β 值向下增大, 表明随着有机质热演化作用的加深, 结构不对称稳定性较差的脱氧植红初卟啉(DPEP)向结构对称稳定性强的卟啉(ETIO)演化。这样, 在有机质演化的不同阶段中, 镍卟啉不但在含量上有着变化, 结构也在发生变化。

从上述可以得出:

1) 从有机质演化阶段来看, 当烃类含量尚在低值, 干酪根还未开始大量形成石油的相对稳定阶段时, 镍卟啉却已经大量形成了, 含量也达到最大

值。这表明镍卟啉形成的时间和阶段, 早于烃类形成的时间和阶段。即从色素到镍卟啉的热演化速度比干酪根到烃类的热演化速度要快, 热成熟度也要低些。

2) 前面提到镍卟啉含量与烃类、非烃和沥青质等含量无对应关系, 图4、6表明, 又与烃/有机碳值的大小无关, 只随有机质的热成熟度的增高而降低。这充分证明镍卟啉不是由干酪根的热降解形成烃类时产生的。简言之, 在干酪根热降解成油气时, 不发生镍卟啉的新生作用。 α/β 值随深度的变化, 也证明了这一结论。埃格林顿(Eglinton, G, 1980)研究了巴黎盆地侏罗系下托尔页岩的钒、镍卟啉含量和烃/有机碳值随深度变化后, 也发现镍卟啉含量随深度和地温的增长而降低。与笔者的结果一致。而钒卟啉含量却在烃含量、烃/有机碳值增大时有一增高带(见图6)他认为钒卟啉含量在成油主带中的增大现象, 特别是脱氧植红初卟啉型钒卟啉含量重新增多, 这重新增多部分的钒卟啉正是由于酪根热降解作用所新生的。

从1)、2)所述, 足以证明镍卟啉是由沉积时保存的原始有机质中的色素衍生而来的。可能经历着色素(叶绿素)→游离卟啉→金属卟啉络合物(镍卟啉)的演化途径形成的。它在岩石中的含量视原始有机质中所含色素的多少、沉积环境和地温作用下经历的地球化学过程而定。这说明“卟啉类化合物在早期成岩阶段, 游离卟啉并未被破坏”(埃格林顿, 1980), 具有继承性特征。

3) 镍卟啉与有机质演化阶段的关系表明, 进入成油主带时含量已大大减少, 然后再缓慢地降低, 所以陆相原油的卟啉含量比海相原油低。只有在深成作用阶段早期形成的油, 才会有较高的镍卟啉含量, 而在有机质成熟度较高阶段形成的原油, 镍卟啉含量较低或者缺失(若不考虑运移因素对含量的影响)这可能是有些陆相盆地的有些层段的原油, 镍卟啉少或缺失的原因之一。若配以核磁共振波谱、紫外光谱、色谱-质谱等测试

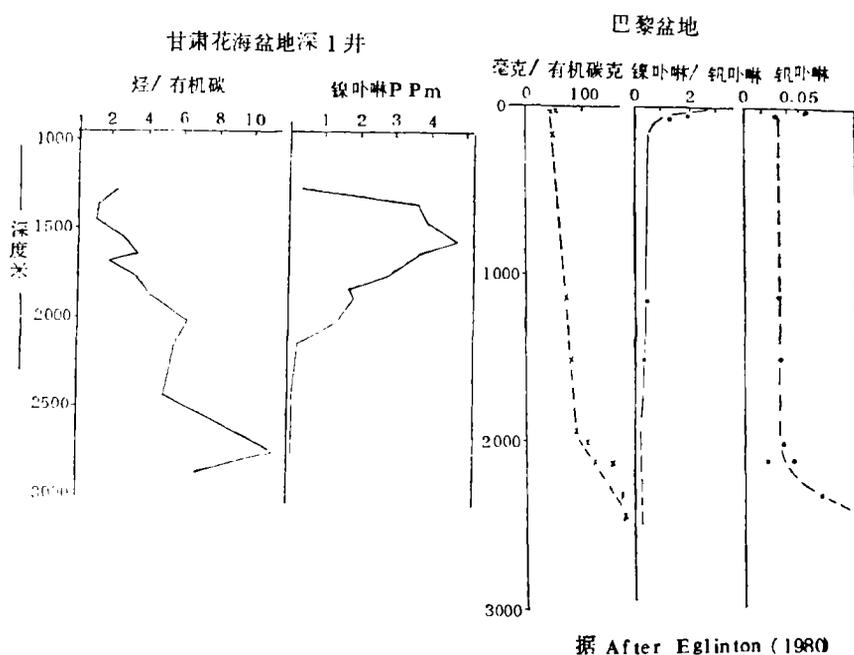


图6 钒镍卟啉含量随有机质演化程度变化图

Fig. 6 Variation of the vanadyl, Ni-porphyrin contents with organic matter evolution

技术，那么就能应用镍卟啉的含量、类型和构型，判别原油和生油岩的成熟度，确定是有机质演化到那一个阶段形成的原油，进而能有效地进行原油对比和油源对比。

四、镍卟啉含量与油藏深度

油藏深度不同，原油的演化程度不同，都使镍卟啉含量和结构发生变化。

表3的江汉盆地潜江组原油，油层埋藏浅原油成熟度低，镍卟啉含量高；埋藏深原油成熟度高，含量低，当油层深达3450m时，镍卟啉已降低至痕迹量。很清楚原油中镍卟啉含量是随原油的成熟度增高而降低。

表3 江汉盆地潜江组原油的镍卟啉含量

Table 3 The content of Ni-porphyrin in the crude oil from Qianjiang Formation in Jianghan Basin

井号	层位	井深(米)	镍卟啉ppm	测定用仪器
广332	潜 ¹ ₄	1829.3~1829.6	179.46	UV-209型紫外分光光度计
广3-10	潜 ¹⁻² ₃	2375.8~2567.0	93.75	
广16	潜 ² ₄	2953.6~2959.0	少	72型分光光度计
广54	潜 ³ ₄	3448.6~3462.6	痕	

图7是用核磁共振波谱测定芳烃的PAP值来标志柴达木盆地原油的成熟度。镍卟啉含量随¹H谱PAP值的升高而降低。

另塔里木盆地西参1井，油层深3790m，原油因成熟度高，五环环烷烃已趋消失，镍卟啉含量也只有0.5ppm。若原油的深成演化作用继续发展，烃类中的大分子、多环的化合物必因结构破坏而消失，镍卟啉的结构同样受到破坏，含量趋于消失。如辽河坳陷213井的凝析油镍卟啉已经消失。

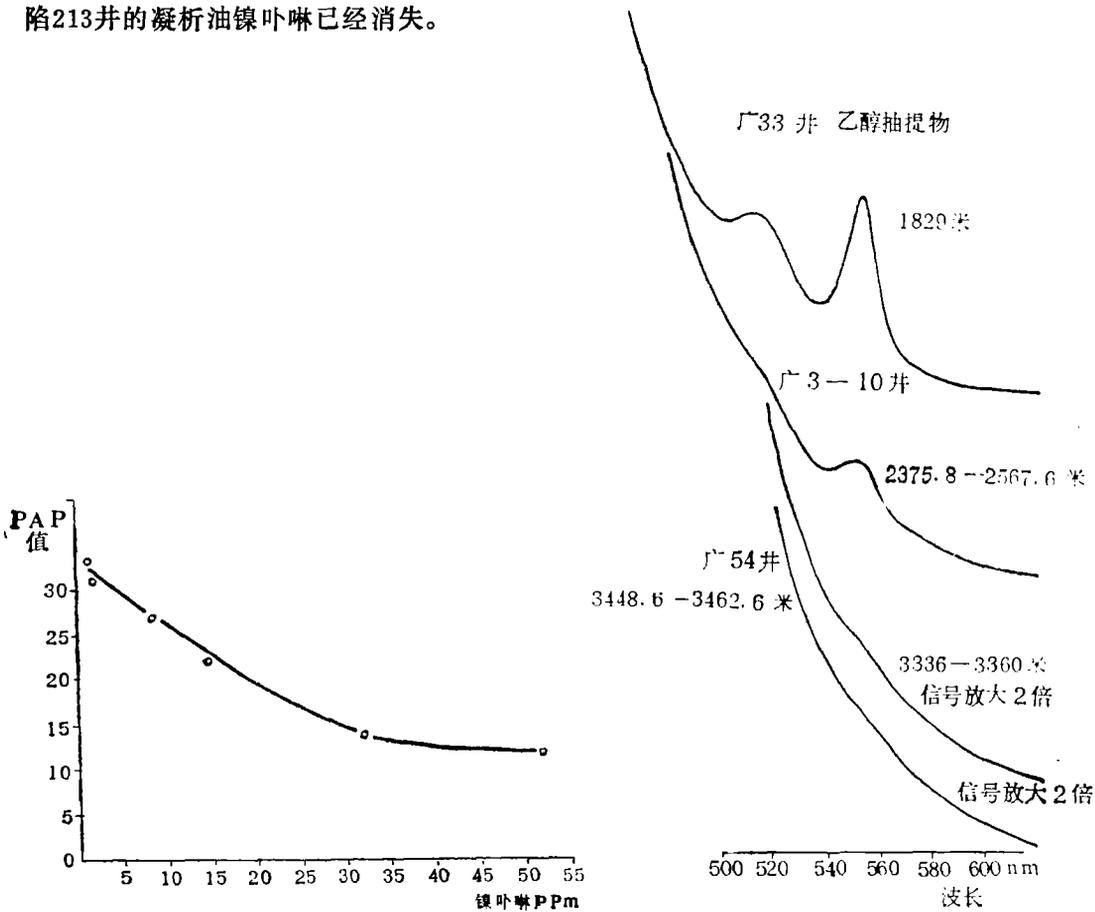


图7 柴达木盆地原油的PAP值与镍卟啉含量关系图

Fig. 7 Relationships between PAP and content of Ni-porphyrin in the crude oil of the Qaidam Basin

图8 江汉盆地原油的镍卟啉吸收峰值随深度变化图

Fig. 8 Ni-porphyrin absorption varies with depth, ie crude oil of the Guanghuasi oil field from the Jiangnan Basin

图8原油中镍卟啉结构随原油埋藏深度的变化与图6生油岩中镍卟啉随有机质演化阶段的变化结果相同，由浅至深波长为516mμ的吸收峰(β峰)逐渐降低，直至消失，只显露552mμ米的吸收峰(α峰)α/β值由浅至深增大，最后α峰也趋于消失。

油层埋藏在浅处，原油遭到水洗、细菌降解等表生氧化作用，使轻馏份散失，硫、氮、氧等非烃化合物(胶质和沥青质组份)含量增加。O.A.拉德钦柯(1955年)提出，在表生氧化作用带由于硫酸盐还原菌的作用，在发生硫的次生富集作用的同时，钒卟啉

含量也由此而增加。但这对硫含量大于0.5%的海相原油可能是存在的。而在硫含量少于0.3%的陆相原油，表生氧化作用虽使硫含量稍有增加（表4），同时饱和烃含量降低，胶质、沥青质含量大大增加，但对镍卟啉的增减却不存在明显的关系。强烈降解的黑油山原油，镍卟啉下降至痕迹量。而乌尔禾地面的固体沥青，含量却高于前者，同未降解的原油比较，并没有大幅度的增减现象。可见，表生氧化作用对于低硫的陆相原油，镍卟啉不存在钒卟啉那样的后生增多现象。

表4 克拉玛依油田原油的化学组成与镍卟啉含量

Table 4 Chemical composition and Ni-porphyrin content in the crude oil of Kelamayi Oil Field

井号	井深 (米)	层位	饱和烃%	芳烃%	非烃%	沥青质%	S+N+O%	镍卟啉ppm	备注
J ₂ ²	1110.5~1143.5	J ₁₊₂	77.5	11.3	6.0	5.2	1.34	13.76	
5103A	1201~1206	T ₂	65.6	14.5	10.2	9.7	0.53	1.21	
JW ₂₂	2860~2890	P ₂	75.9	18.9	3.9	1.3	2.71	3.85	
5153	1526~1604	T ₂ ¹	71.3	13.4	5.0	10.3	0.12*	5.00	
黑油山	地面	T ₂ ²	57.8	18.0	18.7	5.5	0.34*	痕	受生物降解
红29	1954~1990.5	T ₂ ¹	82.2	8.6	4.0	5.2	1.36	1.53	
乌5	1409~1415	T ₂ ¹	68.6	16.9	9.1	5.4	0.95	1.49	
乌135	2784~3064	P ₂	70.4	14.0	12.7	2.9	0.25	微	
乌尔禾	地面沥青脉	K ₁	1.6	8.8	30.5	59.1	3.61	6.00	

注* 指硫含量

五、金属卟啉的类型、含量与成油环境

据拉德钦柯和捷门科娃^[5、6]的资料统计的海相原油普遍含有钒、镍两种金属卟啉。钒卟啉含量大于镍卟啉。灰分中钒含量大于镍。钒/镍值普遍在3—7，有的甚至达69。

已有数据表明^{1、2)}海、陆相原油的金属卟啉络合物和海、陆相生油岩的可溶有机质中金属卟啉络合物类型十分一致。陆相生油岩含镍卟啉，未检出钒卟啉，海相生油岩含钒卟啉，镍卟啉未测出。钒、镍卟啉的分布和含量大小，主要取决于海、陆相有机质的特征和成油环境。虽然，在海相沉积环境下，水体含盐度比陆相高（除咸水湖泊外），硫酸盐含量也相应较高，而钒在硫酸盐存在下易被海相有机质富集^[3]，在成岩作用阶段结合于干酪根中，络合成钒卟啉。所以，海相原油多钒卟啉，钒卟啉与硫也遂成正向关系。

陆相沉积条件下湖泊水生生物和陆地生物组成的有机质易富集镍和镍卟啉。

现代沉积物的研究也证实，钒、镍含量海相高、陆相低。在陆相湖泊中咸水湖高，淡水湖低（表7）。黑海因迳流注入较多，是个淡化海，可以设想在正常盐度的海相沉

1) 据徐谦等(1978)

2) 据王金旺等(1979)

积, 钒、镍含量还要高。

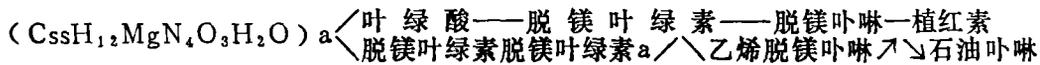
表5 不同盐度水域的沉积物中钒、镍含量

Table 5 The contents of Vanadium and Nickel in the sediments of aquatic environments with different salinity

地区 目项	黑 海 (海相)	青 海 湖 (陆相微咸水)	贝 加 尔 湖 (陆相淡水)
钒	7×10^{-3}	6.4×10^{-3}	5.1×10^{-3}
镍	4.7×10^{-3}	3.4×10^{-3}	1.8×10^{-3}

据《青海湖综合考察报告》(1979)

不少研究者提出原油中的镍卟啉是由叶绿素转化而来。是：叶绿素



斯温(Swain, F.M)研究了伊斯米特、伏特和恩纳尔、沃特等湖泊沉积物中的叶绿素衍生物的分布后,发现有机碳、硫和脱镁叶绿素含量间有着平行关系[2]。很明显,湖泊沉积物中叶绿素衍生物含量也是随水质含盐度的升高而增高。

这就表明,含盐度高的咸水湖盆,有着与海相一样的形成含硫或高硫原油的环境,易在水层底部产生较多的硫化氢,造成强还原环境。陆相有机质又易富集镍和镍卟啉,所以,咸水、半咸水湖盆的原油镍卟啉含量比较高。淡水湖盆含硫低,造成与咸水湖盆地同等程度的还原环境,势必消耗更多的有机质。因此,虽然陆相有机质易富集镍和镍卟啉,但在原油中的含量就比较低。

斯温的研究还证实,在加拿大阿尔伯特北库东湖的沉积物中有镍卟啉络合物。经实验发现脱镁叶绿素是与镍络合的,镍可能是由水生植物富集的[2]。在水生植物分解过程中产生的镍与间隙水结合在一起,保留在淤泥中。西费尔曼(Silverman, S.R)在全新世沉积物中也观察到这个现象。这一事实又从另一方面证实陆相原油只含镍卟啉的特征。

沼泽环境下,由于水介质多呈酸性,虽然有机质含量有时比较高,因多处于弱还原环境不利于镍卟啉的形成和保存。加之烃类形成的温度比腐泥型有机质高,所以含煤盆地形成的原油镍卟啉含量低。如柴达木盆地冷湖侏罗纪原油,含镍卟啉只1.6—6.7ppm。煤系地层和煤中镍卟啉含量也低,如抚顺长焰煤为23.5ppm,龙凤的气煤7.2ppm,河北豫县肥煤只0.87ppm。低于同等演化阶段的生油岩和原油中的含量。

综上所述,陆相原油的特征之一是不含钒卟啉只含镍卟啉。它在原油中的含量大于与原油的化学组成,没有明显的对应关系。与硫含量的关系实质上是与沉积时水体含盐度高低的关系,咸水湖高淡水湖低。在同等含盐度时,其含量大小又随有机质含量的高低而定。在上述两个因素相同时,含量高低又决定于有机质的演化阶段。原油的运移也影响镍卟啉含量。所以判别陆相原油镍卟啉的含量大小,应从有机质演化阶段、成油环境和油气运移距离长短综合考虑。上面也证实,原油中钒、镍卟啉含量、构型特征与

钒/镍值等，可以作为一项指标。同其它指标一起来确定油源岩、油气运移的方向与距离，有机质演化阶段及古地温变化。

收稿日期 1985年9月6日

参考文献

- [1] 钱吉盛、彭亚兰、来常玉, 1980, 甘肃花海盆地地下新民堡群的有机地球化学——干酪根的演化问题, 地球化学, 第二期。
- [2] 斯温 (Swain, F.M.), 1979, 陆相有机地球化学, 钱吉盛 胡伯良译, 1979, 科学出版社。
- [3] 戈尔德施密特 V.M., 1954, 地球化学, 沈永直 郑康乐译, 1959, 科学出版社。
- [4] Oreilly, D.E., 1958, Paramagnetic Resonance Vanadyl Etioporphrin, L.J. Chem. Phys., 29, 1188.
- [5] Радченко, О. А., Шишина, Л. С., 1955, К вопросу о геохимии порфиринов нефтей, Геологический сборник No.1 Труды ВНИГРИ вып.83 ГОСТЕХИЗДАТ Л.
- [6] Демьянова, П.Я., Захаренкова, Л.Н., Курбатская, А.П., Паутова, М. М., 1961, Некоторые данные о распространении ванадия, никеля и порфиринов в нефтях таджикской депрессии Средней Азии. Геохимический Сборник No. 7, Труды ВНИГРИ вып. 174 ГОСТОПТЕХИЗДАТ Л.
- [7] Павкина, Р. Г., 1978, Геохимия изотопов серы нефтей и органического вещества М., <Недра>.

THE GEOCHEMISTRY CHARACTERISTICS OF METALLO-PORPHYRINS IN TERRESTRIAL CRUDE OIL

Shao hungshun Wang Jinwang He Yueying
(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

Abstract

The terrestrial crude oil of China contains nickel porphyrin but none vanadyl porphyrin, detected by UVS ESR and elements analysis.

In 11 basins, such as Junggar, Qaidam, Jiaghan, Songliao etc., the Ni-porphyrin content in Cainozoic crude oil is higher than that in Mesozoic.

Ni-porphyrin content has not obvious relation to the increase and decrease of resines, asphaltenes and sulfurs. But if the crude oil was occurred from saline lake-basin the content of Ni-porphyrin would be higher.

The vanadyl-porphyrin is mostly distributed in the factions of non-hydrocarbons

and asphaltenes of the crude oil. The Ni-porphyrin is mainly distributed in aromatic fraction, but less in the fraction, of non-hydrocarbons.

In the crude oil of hypergene-oxidized zone, the vanadyl porphyrin trends to increase, but Ni-porphyrin does not.

In catagenesis stage of the crude oil, the thermal stability of Ni-porphyrin is lower than that of vanadyl porphyrin (the velocity of thermal degradation of Ni-porphyrin is faster than that of vanadyl porphyrin). The Ni-porphyrin is higher in low-maturity crude oil and lower in mid-maturity crude oil, but none in high-maturity crude oil and condensate.

During the conversion of organic materials into oil-gas the time of Ni-porphyrin formed is earlier than a large quantity of hydrocarbons formed. With the increase of depth, the kerogen can convert into hydrocarbons by the thermal degradation, but it can't generate Ni-porphyrin, contrariwise, with the increase of temperature its content gradually disappears from decrease because of the characters of its thermal stability. Without doubt, the texture of Ni-porphyrin also occurs some changes correspondly. Therefore, Ni-porphyrins of crude oil were derived from the pigments of original organic materials during the stage of diagenesis.